STOSSWELLEN IN FLÜSSIGKEITEN ZUR UNTERSUCHUNG VON LÖSUNGSREAKTIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Alexander Jost
aus Göttingen

Göttingen 1966

STOSSWELLEN IN FLÜSSIGKEITEN ZUR UNTERSUCHUNG VON LÖSUNGSREAKTIONEN

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Alexander Jost

aus Göttingen

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner

Korreferent: Prof. Dr. H.-U. Harten

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1966

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Eigen danke ich sehr für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit.

Den Herren Dipl. Phys. G. Ilgenfritz und Dr. J. Troe danke ich für fruchtbare Kritik und wertvolle Ratschläge. Die Herren Dr. H. Schneider und U. Wolff haben in kameradschaftlicher Weise bei den Messungen geholfen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	3
2. Erzeugung von Stoßwellen in Flüssigkeiten	6
3. Das Stoßwellenrohr	9
4. Beschreibung der Apparatur	14
a) Hochdruckteil	15
b) Niederdruckteil	17
c) Herstellung der Profilrohre	18
d) Berstmembran	19
5. Optische Anordnung zur Messung der Lichtabsorption	23
6. Die Meßzelle	26
7. Ausführung der Messungen	28
8. Berechnung der Stoßwellendaten	29
9. Auswertung der Messungen	36
a) Berechnung der Geschwindigkeitskontanten	38
b) Auswertung eines Oszillogrammes	41
Literatur	49

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0048

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein kurzer Überblick über Relaxations-Verfahren zur Beobachtung der Kinetik von Lösungsreaktionen gegeben. Dabei wird insbesondere auf Verfahren eingegangen, bei denen das chemische Gleichgewicht durch einen Drucksprung verschoben wird. Sodann wird ein kurzer Überblick über Möglichkeiten zur Erzeugung von Stoßwellen in Flüssigkeiten gegeben mit einer anschließenden Darstellung über das Prinzip flüssigkeits-getriebener Stoßrohre. Im darauf folgenden Abschnitt wird eine Flüssigkeits-Stoßwellen-Apparatur beschrieben, die es zum ersten Mal gestattet, Verschiebungen des chemischen Gleichgewichtes in Lösungen, die durch Anwendung von Druck hervorgerufen werden, optisch zu beobachten.

In einem weiteren Teil der Arbeit sind Berechnungen angegeben, die es gestatten, den Zustand (P und T) hinter der einfallenden und reflektierten Welle exakt zu bestimmen.

Zum Schluß wird die Auswertung der Relaxations-Oszillogramme am Beispiel einer bimolekularen protolytischen Indikator-Reaktion vorgeführt.

Die Gleichgewichtskonstanten K_a bzw. K_b und die Geschwindigkeitskonstanten k_D und k_R für die Reaktionen

$$A^- + H_2O \underset{k_R}{\overset{k'_D}{\rightleftharpoons}} AH + OH^-$$

und

$$A^- + NH_4^+ \underset{k_R}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} AH + NH_3$$

werden für das System Tropäolin-O-Wasser bzw. Ammoniak angegeben.

Die Abhängigkeit der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten von der Differenz der pK-Werte von den Protonen-Donatoren bzw. Akzeptoren wird diskutiert.

1. EINLEITUNG

Relaxationsverfahren zur Untersuchung schneller chemischer Reaktionen beruhen auf dem folgenden Prinzip: Das Gleichgewicht eines chemischen Systems wird durch die plötzliche Änderung eines das chemische Gleichgewicht bestimmenden äußeren Parameters gestört. Die hierdurch eingeleiteten (chemischen) Umwandlungen zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes können direkt oder indirekt beobachtet werden. Äußere Parameter sind z. B. der Druck, die Temperatur oder die elektrische Feldstärke[1].

Als Störungen sind am geeignetsten rechteckförmige (sprungartige) oder periodische Störungen. Eine umfassendere Zusammenstellung der bisher bekannten Relaxationsverfahren und deren Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen ist an anderer Stelle gegeben[2]. Im Gegensatz zu Verfahren mit periodischer Störung erhält man bei "Sprung"-Verfahren direkt ein Bild des Relaxationsvorganges des betreffenden Systems. Da in der vorliegenden Arbeit ein Verfahren beschrieben wird, bei dem der zeitliche Verlauf des Druckes durch eine Rechteckfunktion beschrieben werden kann, ist in Tabelle 1 eine Zusammenstellung aller Relaxationsmethoden und ihrer Anwendungsmöglichkeiten angegeben, denen eine sprungartige Änderung der Störung zugrunde liegen.

Tabelle 1. Relaxationsverfahren.

Sprungartige Störfunktion	Art der Beobachtung	Zeitbereich
Druck P [3,4, diese Arbeit]	elektr. Leitfähigkeit opt. Absorption	10^{-6} sec bis mehrere sec.
Temperatur T [5-7]	elektr. Leitfähigkeit opt. Absorption	10^{-5} sec bis 1 sec
Elektr. Feldstärke E [2, 8]	elektr. Leitfähigkeit opt. Absorption	10^{-7} sec bis 10^{-5} sec

Die Zeitauflösung bei den Sprung-Verfahren ist durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Zustandsänderung dem System aufgeprägt wird, wenn nicht die zeitliche Auflösung der Beobachtungsmethode eine Grenze bildet. Mit modernen elektronischen Hilfsmitteln ist jedoch eine für alle Fälle ausreichende Meßgeschwindigkeit zu erreichen.

Drucksprung-Verfahren zur Beobachtung von Relaxationsprozessen in Lösungen sind bisher von zwei Autoren beschrieben worden. Bei dem einen Verfahren läßt man die auf höheren Druck gebrachte Lösung sich auf eine Atmosphäre entspannen[3], bei dem anderen setzt man die Lösung durch möglichst schnelles Öffnen eines Ventils unter erhöhten Druck[4]. Das erste Verfahren von Strehlow und Becker ist anwendbar in einem Zeitbereich $> 5 \cdot 10^{-5}$ Sekunden, das zweite von Ljungren und Lamm für Zeiten $> 2 \cdot 10^{-1}$ Sekunde. Bei beiden Verfahren werden die Änderungen der chemischen Zusammensetzung des Systems während der Reaktion über die Messung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt. Deshalb

sind die Anwendungsmöglichkeiten für Ionenreaktionen besonders günstig. Das Reaktionsvolumen (für die Reaktion $AB \rightleftharpoons A^- + B^+$ gilt $\Delta V = V_{A^-} + V_{B^+} - V_{AB}$) und damit die Druckabhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes sind bei solchen Reaktionen wegen der dabei auftretenden Änderungen in der Solvatstruktur gewöhnlich recht groß. Mit Differenz- bzw. Brücken-Meßmethoden kann man hierbei ausreichende Empfindlichkeit erreichen.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeits-Änderungen schließt jedoch gewisse Beschränkungen für die Untersuchung der chemischen Relaxation ein. Die Leitfähigkeit muß im wesentlichen von den zu untersuchenden Reaktionen selbst bestimmt sein. Es ist daher nicht möglich, Messungen an Systemen mit hoher Konzentration an Fremdelektrolyten auszuführen. Ebenso sind Untersuchungen an gepufferten Systemen, zu denen z. B. die meisten biochemischen Reaktionen zählen, mithilfe elektrischer Leitfähigkeitsmessungen praktisch nicht möglich. Darüberhinaus zeigen viele chemische Reaktionen, z. B. Umlagerungsprozesse, gar keine Änderung in der Leitfähigkeit. Deshalb ist es zweickmäßig, solche Reaktionen mit optischen Methoden zu verfolgen. Am gebräuchlichsten ist die Messung der Änderungen der optischen Absorption einer oder mehrerer an der Reaktion beteiligter Komponenten. Ebenfalls möglich sind in fester und flüssiger Phase Fluoreszenz-Messungen und in der Gasphase können Licht-Absorptionsmessungen und Licht-Emissionsmessungen[9] vorgenommen werden.

Es ist wünschenswert, die Reaktionen in einem großen Druckbereich zu untersuchen. Möglichst sollte der bei bekannten Verfahren zugängliche Meßbereich nach kürzeren noch auflösbaren Reaktionszeiten (entsprechend kurzen Anstiegszeiten des Druckes), besonders aber nach höheren Drucken hin ausgedehnt werden können. Dies käme auch der Nachweisempfindlichkeit zustatten. Bei negativen Drucksprüngen (Dilatationsverfahren[3]) führt die Anwendung großer Drucksprünge wegen der dabei in Erscheinung tretenden Kavitationen zu großen Schwierigkeiten. Störungen solcher Art lassen sich aber vermeiden, wenn man die Lösungen statt Dilatationen positiven Drucksprüngen (Kompressionen) aussetzt. Das für die Messungen erwünschte Druckprofil - kurze Anstiegszeiten und längere Haltezeiten des eingestellten hohen Druckes - läßt sich mit bisher beschriebenen Apparaturen nicht erreichen. Deshalb wurde eine Stoßwellenapparatur für Flüssigkeiten entwickelt. In der vorliegenden Arbeit wird über Stoßwellenversuche in Wasser berichtet, doch eignen sich auch andere Flüssigkeiten wie z.B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Quecksilber.

2. ERZEUGUNG VON STOSSWELLEN IN FLÜSSIGKEITEN

Zur Erzeugung von Stoßwellen in Flüssigkeiten mit linearer Ausbreitung in einem langen Rohr kann man sich verschiedener Methoden bedienen:

1. Chemische Methoden

Man bringt einen Sprengstoff über einer Flüssigkeitssäule zur Detonation[10-14].

Dabei erhält man zwar sehr steile Stoßfronten, doch hat man nur kurze Zeit konstanten Druckes, da die Verdünnungswellen unmittelbar hinter der einfallenden Stoßwelle folgen. Nachteilig ist weiterhin, daß man 1. so erzeugte Stoßwellen unterhalb 10 bis 20 tausend Atmosphären schlecht unter Kontrolle hat und daß 2. die Methode wegen ihrer Gefährlichkeit für gewöhnliche Laboratorien ungeeignet ist.

II. Elektrische Methoden

a) Man entlädt einen Hochspannungskondensator über zwei Elektroden in einer Flüssigkeit oder bringt einen Draht in einer Flüssigkeit zur Explosion oder

b) man entlädt einen Kondensator über eine Flachspirale, vor der sich in geringem Abstand eine geeignete Metallmembran befindet, die mit ihrer anderen Fläche direkt an eine Flüssigkeitssäule grenzt. Die bei der Entladung in der Metallmembran entstehenden Wirbelströme wirken derart, daß die Membran einen Druckimpuls kurzer Dauer in die Flüssigkeit abgibt[15].

In beiden Fällen a) und b) kann man sehr steile Stoßfronten erhalten, denen aber ebenfalls die Verdünnungswellen unmittelbar folgen. Man hat wiederum nur kurze Meßzeiten zur Verfügung (Größenordnung 10^{-5} sec). Beide Methoden sind für den Gebrauch in Laboratorien geeignet, auch lassen sich die Drucke in weiten Bereichen variieren. Genau genommen erfüllen aber die unter I und II beschriebenen Methoden nur näherungsweise die Voraus-

setzungen einer rechteckigen Störfunktion, weil dabei keine Energienachlieferung zur Aufrechterhaltung des Druckes gegeben ist. Die beschriebenen Nachteile der Methoden I und II lassen sich nur umgehen, wenn man Stoßrohre verwendet, wie sie zur Untersuchung von Gasreaktionen seit langem in Gebrauch sind (s. z. B.[13]).

III. Mechanische Methoden

a) Man läßt eine stationäre Gasstoßwelle auf eine Flüssigkeit auflaufen. Auch hier erhält man steile Stoßfronten, muß aber große Energieverluste an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit in Kauf nehmen wegen der unterschiedlichen akustischen Anpassung beider Medien.
Dies Verfahren wurde z. B. von Flook und Hornig verwendet zur Messung von Stoßfront-Dicken in Flüssigkeits-Stoßwellen[16]. In etwas modifizierter Form, mit einem von einer Gasstoßwelle angetriebenen Kolben, benutzten es Worotnikow, Kebrinskij und Solojuschin[17]. Eingehender wird die Methode bei Glass und Heuckroth diskutiert[18].

b) Man verwendet eine Stoßwellenapparatur ganz analog einer für Gasstoßwellen[10-14], bei der man ein Rohr durch eine Berstmembran in einen Hochdruck- bzw. Treibteil und in einen Niederdruckteil unterteilt. Zu beiden Seiten der Membran befindet sich jedoch Flüssigkeit. Weitere Möglichkeiten, Flüssigkeitsstoßwellen in Rohren zu erzeugen, mögen hier unerwähnt bleiben.

Auf Strömungs- und Grenzschicht-Probleme, wie sie bei allen oben beschriebenen Methoden berücksichtigt werden müssen, wird in dem Abschnitt "Berechnung von Stoßwellendaten" in dieser Arbeit näher eingegangen.

Hier soll nun über das unter IIIb beschriebene Prinzip berichtet werden. Mit den von Flook und Hornig[16] gemessenen Stoßfront-Dicken sollte man bei diesem Verfahren Anstiegszeiten des Druckes von 10^{-9} sec erhalten (Stoßfrontdicke $\sim 10^{-4}$ cm, Stoßgeschwindigkeit $\sim 1,5 \cdot 10^{5}$ cm/sec). Das ist viel besser, als sich mit den bekannten Methoden zur Verfolgung von Relaxationsvorgängen auflösen läßt. Zum Beispiel liegt bei optischen Absorptionsmessungen das zeitliche Auflösungsvermögen bei etwa 10^{-6} sec (siehe unten).

3. DAS STOSSWELLENROHR

Am einfachsten erzeugt man Stoßwellen mit den gewünschten Eigenschaften in einem langen geschlossenen Rohr von überall gleichem Querschnitt, das durch eine Berstmembran in zwei (im vorliegenden Falle gleich lange) Teile unterteilt ist. Im Hochdruckteil befindet sich hochkomprimierte Flüssigkeit, im vorliegenden Falle Wasser. Zur Erzeugung von Gasstoßwellen verwendet man im Treibteil gewöhnlich Wasserstoff oder Helium, da man umso größere Machzahlen (Verhältnis von Stoßgeschwindigkeit zu Schallgeschwindigkeit) erhält, je höher die Schallgeschwindigkeit im Treibgas ist. Ähnliche Überlegungen sind im Falle von Flüssigkeiten problema-

tischer, da hier die akustische Anpassung im Gegensatz zu Gasen eine wesentliche Rolle spielt. Das heißt mit anderen Worten, es wäre ungünstig, Wasserstoßwellen mit Quecksilber anzutreiben. Auch zur Vereinfachung der Bedienung ist der Niederdruckteil deshalb am geeignetsten mit der gleichen Flüssigkeit wie der Hochdruckteil zu füllen. Am Ende des Niederdruckteils ist die eigentliche Meßzelle angebracht, in der sich die Reaktionslösung befindet, die durch eine dünne Membran gegen die übrige Flüssigkeit vollkommen getrennt ist. Ist diese Membran dünn genug, so sind von ihr keine empfindlichen Störungen zu erwarten. Man kann also mit sehr viel geringeren Mengen von Reaktionslösung arbeiten, als wenn man das ganze Stoßrohr damit füllen würde. Die Meßzelle ist für optische Messungen mit zwei gegenüberliegenden planparallelen Saphirfenstern ausgestattet, s. Abb. 8.

Wird nun die Berstmembran plötzlich zerstört, so läuft zunächst eine Druckwelle in den Niederdruckteil. Aus dieser Druckwelle bildet sich nach kurzer Laufzeit eine Stoßwelle (s. z. B. [13]). Gleichzeitig hiermit läuft ein "Fächer" von Verdünnungswellen in den Hochdruckteil. Einfallende Stoßwelle und Verdünnungswellen werden ungefähr gleichzeitig am Ende des Niederdruckteils bzw. des Hochdruckteils reflektiert, da Hochdruck- und Niederdruckteil gleich lang sind. Die Stoßgeschwindigkeit bei 1000 Atmosphären Treibdruck beträgt etwa 1,54 mm/μsec und die Schallgeschwindigkeit bei 1000 Atmosphären, die Geschwindigkeit, mit der sich die Verdünnungswellen zunächst ausbreiten, beträgt etwa 1,57 mm/μsec [11]. Nach der Re-

flexion der einfallenden Welle steht nun soviel Zeit für Messungen in der Reaktionszelle zur Verfügung, wie die Verdünnungswellen benötigen, um den Zustand hinter der reflektierten Stoßwelle an der Meßstelle zu stören. Das ergibt im Falle von jeweils 1,5 m langen Rohren (s.u.) Meßdauern von etwa 2 Millisekunden. Der Zustand hinter der reflektierten Welle zeichnet sich im wesentlichen dadurch aus, daß der Druck hier genau doppelt so hoch wie hinter der einfallenden Welle ist. Das gilt im allgemeinen nicht, ist jedoch bei dem hier betrachteten Bereich zutreffend. Über Dichte - und Temperaturänderungen hinter der einfallenden und der reflektierten Welle wird in dem Abschnitt "Berechnung von Stoßwellendaten" berichtet. Sie sind bei Flüssigkeiten um viele Größenordnungen kleiner als bei Gasen.

In einem schematischen Weg-Zeit-Diagramm zeigt Abb. 1d die Ausbreitungsgeschwindigkeiten von einfallender Stoßwelle, reflektierter Welle, Kontaktfläche - die Trennungsfläche zwischen Hochdruck- und Niederdruck-Flüssigkeit, die sich mit der Teilchengeschwindigkeit in den Niederdruckteil hinein bewegt - und Verdünnungswelle. Abb. 1a zeigt das Stoßrohr und Abb. 1b die Druckverteilung im Stoßrohr vor dem Bersten der Membran. In Abb. 1c ist die Druckverteilung im Rohr einige Zeit nach dem Bersten der Membran dargestellt. Dichte und Temperatur sind in das Bild nicht aufgenommen worden, da die Unterschiede vor und nach dem Bersten der Membran sehr klein sind (s.u.). Es bedeuten:

P = Druck, V = Verdünnungswellen, K = Kontaktfläche,

1) Ausgangszustand im Niederdruckteil

2) Zustand hinter der einfallenden Stoßfront

3) Zustand hinter der Kontaktfläche

4) Ausgangszustand im Hochdruckteil

5) Zustand hinter der reflektierten Welle.

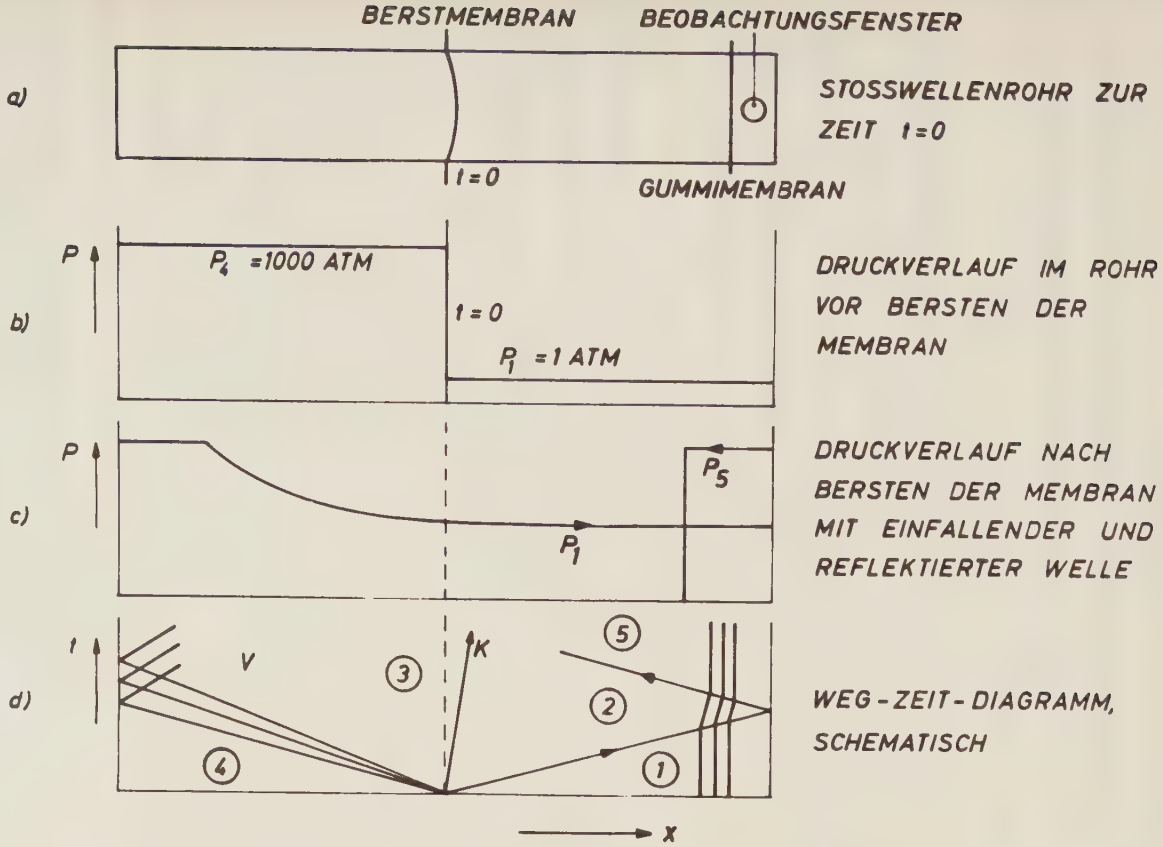

Abb. 1. Wirkungsweise eines flüssigkeits-getriebenen Stoßrohres.

4. BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Eine schematische Darstellung der Stoßwellenapparatur und der Meßeinrichtungen zeigt Abb. 2. Wichtige Einzelheiten sollen im folgenden beschrieben werden:

Anders als bei Apparaturen für Gasstoßwellen üblich, wurde das hier beschriebene Stoßwellenrohr senkrecht aufgebaut. Zur Vermeidung von Störungen durch mechanische Erschütterungen war die optische Einrichtung zur Absorptionsmessung vom Stoßrohr getrennt aufgestellt. Die Meßzelle befand sich am unteren Rohrende, dann folgte der Niederdruckteil, der oben mit der Berstmembran abgeschlossen wurde. Darüber war der Hochdruckteil angebracht. So war es leicht möglich, die flüssigen Versuchssubstanzen einzufüllen, ohne daß Gasblasen im Niederdruck- oder Hochdruckteil mit eingeschlossen wurden. Ebenso konnte jeweils nach einem Experiment die Flüssigkeit am unteren Ende des Rohres abgelassen werden.

Der Niederdruckteil des Rohres wurde mit quadratischen Flanschen, die auch zum Einbau der Meßfenster und Drucksonden dienten, an mehreren Stellen fest mit einem Doppel-T-Träger verbunden. Der Hochdruckteil war zum Auswechseln der Membran etwa 20 cm verschiebbar, wurde aber vor jedem Experiment mit einer 50 mm starken massiven Stahlschelle ebenfalls fest mit dem T-Träger verbunden.

Das gesamte Stoßwellenrohr besteht aus einem Stahlrohr von kreisförmigem Querschnitt mit einer Zerreißfestigkeit von mindestens 55 kg/mm^2. Der

Innendruchmesser beträgt 30 mm, die Wandstärke 10 mm. Bei etwa zweifacher Sicherheit berechnet man nach DIN-Vorschrift eine Belastbarkeit von 1700 Atmosphären Innendruck. Das gesamte Rohr ist aus mehreren 50 bzw. 100 cm langen Teilstücken zusammengesetzt, die an Flanschen mit je 6 Schrauben verbunden werden. Die Abdichtung erfolgt an den Flanschen und an der Berstmembran mit O-Ringen aus Teflon oder Perbunan. Es lassen sich so leicht verschiedene Längen von Hoch- und Niederdruckteil zusammenstellen. Glatte Übergänge zwischen den einzelnen Teilstücken wurden durch Paßstifte (auf 1/100 mm genau) sichergestellt.

a) Hochdruckteil

Für die Länge des Hochdruckteils wurde als günstiger Wert 1,50 m gefunden. Zum Einfüllen der Treibflüssigkeit bei Drucken bis zu 1700 Atmosphären ist der Hochdruckteil über eine Edelstahlkapillare mit einer Hochdruck-Kolben-Pumpe verbunden. Die vor dem Einfüllen der Flüssigkeit im Hochdruckteil befindliche Luft wird über ein am oberen Ende des Hochdruckteils angebrachtes Ventil ausgelassen. Dies Ventil wird erst geschlossen, wenn das Rohr vollkommen mit Flüssigkeit gefüllt ist. Kann die Membran bei einem Experiment nicht zum Bersten gebracht werden, z. B. falls im Hochdrucksystem eine undichte Stelle auftritt, so kann über ein an der tiefsten Stelle des Hochdruckteils angebrachtes Ventil die Flüssigkeit abgelassen werden. Zur Beschleunigung des Wasser-Abflusses nach jedem Bersten der Membran kann Preßluft in das Rohr gegeben werden.

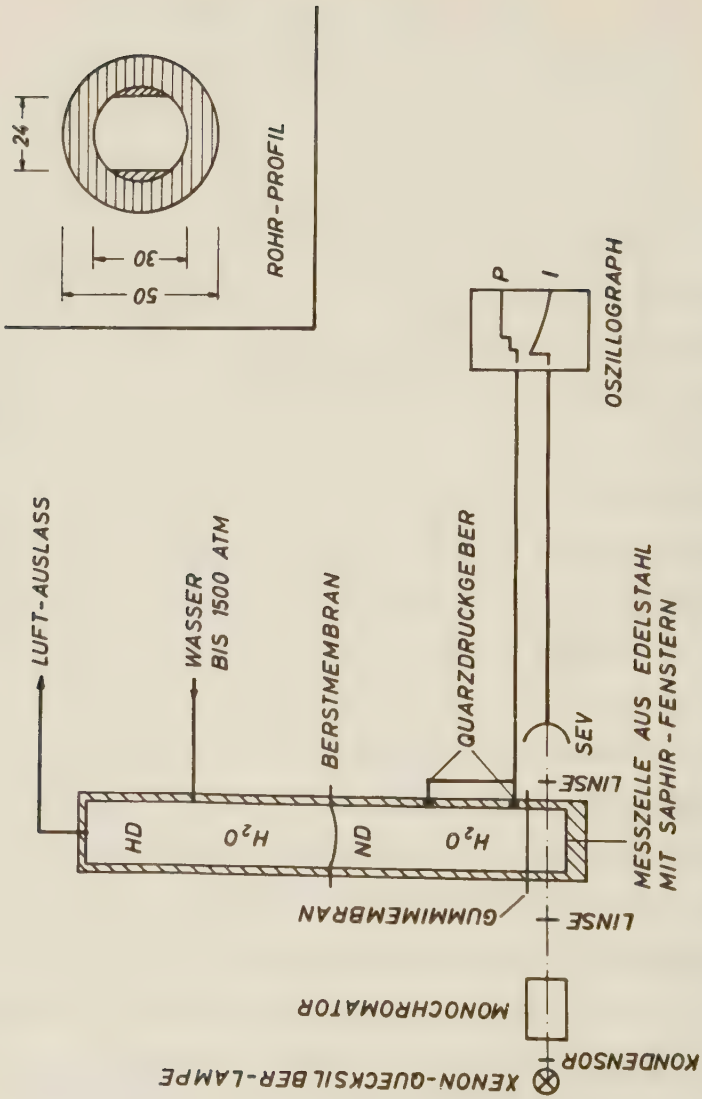

Abb. 2. Stoßwellenapparatur, schematisch.

b) Niederdruckteil

Der Niederdruckteil des Stoßwellenrohres bestand am zweckmäßigsten aus Rohr von verschiedenen inneren Querschnitten. Direkt unter der Membran war ein 0,5 m langes Rohr angebracht, wie es auch für den Hochdruckteil verwandt wurde. Daran anschließend befanden sich zwei Teilstücke eines Rohres mit dem Innenprofil, das im Nebenbild der Abb. 2 rechts oben dargestellt ist. Dieses Profil mußte eigens angefertigt werden, die Herstellung des Profilrohres wird weiter unten beschrieben. Es war notwendig, dieses Profilrohr zu benutzen, da die Druckmeßsonden und Beobachtungsfenster an der Rohrwand bündig anliegen müssen. Die Drucksonden waren aber nur mit ebener Stirnfläche zu erhalten. Für die optische Beobachtung sind Fenster mit planen Stirnflächen vorteilhaft, da sich dann sehr viel leichter eine optimale Justierung der optischen Einrichtung zur Absorptionsmessung berechnen und aufbauen läßt. Die Beobachtungsfenster sind aus Saphir gefertigt, die Konstruktion der Fensterfassung und ihr Einbau in die Meßzelle ist aus den Abbildungen 8 und 9 zu ersehen. Zur Vermeidung einer Schwächung der Rohrwand durch den Einbau der Meßeinrichtungen wurden diese in die Flansche (145 mm Seitenlänge, 50 mm stark) eingebaut, die auch zur Befestigung des Stoßrohres am T-Träger und zur Verbindung der einzelnen Teilstücke des Rohres dienen. Am unteren Ende des Niederdruckteils konnte die Meßzelle angebracht werden, die weiter unten beschrieben wird. Es ist möglich, die Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten dadurch zu messen, daß man die Flüssigkeit im Niederdruckteil vorkomprimiert und den Treibdruck entsprechend erhöht. Für

Messungen der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten muß der Niederdruckteil mit einer regelbaren Heizung versehen werden.

c) Herstellung der Profilrohre.

Zur Herstellung der Profilrohre wurden 50 cm lange besonders ausgesuchte (gute Oberfläche im Rohrinnern) Rohre benutzt, wie sie auch zum Bau des Hochdruckteils verwandt wurden (30 mm Innendurchmesser). Dazu wurden die Rohre in einem Spezialofen erhitzt und innen sorgfältig verzinnt.

Flaches Stahl-Band-Material wurde auf einer Fläche mit einem Radius von 15 mm zylinderförmig bearbeitet, die Gegenseite plan geschliffen und poliert. Danach wurde die zylindrische Fläche sorgfältig verzinnt. Die Breite dieser Stahlsegmente war so bemessen, daß sie größer war als der Durchmesser der Stirnflächen von Fenstern und Druckmeßdosen (siehe Nebenbild in Abb. 2). Nun wurden je zwei Segmente an gegenüberliegenden Flächen des Rohres mit einer planparallelen Vorrichtung festgekeilt und außerdem an drei Stellen in gleichem Abstand mit dem Rohr verschraubt. Diese Teile wurden solange in dem Ofen auf etwa 250^{o}C gehalten, bis man sicher war, daß die Lötung vollendet war, das heißt, bis das Zinn zwischen Segment und Rohrinnenwand gut verlaufen war. Nach dem Auskühlen des Rohres wurden die Rohrinnenflächen überarbeitet und die Stirnflächen der Verbindungsflansche plan gedreht. Diese Art der Herstellung der Profilrohre hat sich bei allen Messungen gut bewährt.

d) Berstmembran

Die Qualität der Stoßwellen hängt bei Flüssigkeitsstoßwellen wie bei Gasstoßwellen davon ab, wie gleichmäßig und wie schnell die Berstmembran reißt. Eine geeignete Membran für die hier beschriebenen Stoßwellen zu finden war eines der schwierigsten Probleme dieser Arbeit. Zunächst wurden Experimente mit runden Scheiben aus Sicherheitsglas ausgeführt, die eine Dicke von 5 mm bzw. 9 mm hatten. Die Scheiben sollten bis zum Bersten eine plane Grenze gegen die Flüssigkeit im Niederdruckteil bilden und sollten sich dann über den ganzen Rohrquerschnitt öffnen. Dies konnte allerdings nur bei den 5 mm starken Gläsern erreicht werden. Die Berstdrucke lagen zwischen 300 und 550 Atmosphären

Bei reaktionskinetischen Untersuchungen konnte man den genauen Berstdruck mit einem Feinmeßmanometer mit Schleppzeiger und auch mit Piezo-Druckgebern den Druck hinter der einfallenden und reflektierten Welle messen. Ein Druck-Zeit-Oszillogramm ist in Abb. 3 für eine Glasmembran von 5 mm Dicke mit einem Berstdruck von 300 Atmosphären wiedergegeben. Der Druckaufnehmer befand sich zentral in einer Endplatte am Niederdruckteil. Es wurden für Druckmessungen stets Piezo-Quarz-Druckgeber der Firma Vibrometer bzw. Kistler vom Typ 7QP2000a bzw. 617 verwandt, deren Signal über einen Ladungsverstärker der Firma Kistler auf einen Oszillographen gegeben wurde (Zweistrahl-Oszillograph von Tektronix, Type 565).

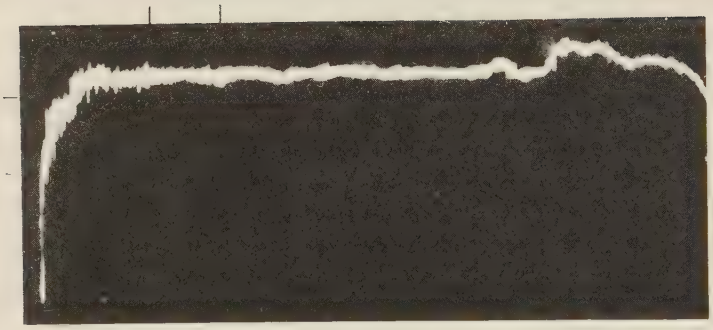

Abb. 3. Druck-Zeit-Diagramm; aufgenommen am Ende des Niederdruck-Rohres. Zeitablenkung 200 µs/Teilung; Berstdruck 300 Atmosphären. (Ein Teilstrich in der vertikalen Achse entspricht ∼100 Atm.)

Die Drucksonden konnten statisch geeicht werden. Für kinetische Messungen sind kleine Schwankungen im Druck-Plateau weniger störend als Mängel im Druckanstieg. Die Abb. 3 zeigt aber, daß die Zeit, die bis zum vollen Druckanstieg vergeht, ungefähr 150 Mikrosekunden beträgt. Das würde bedeuten, daß nur Relaxationszeiten > 150 µsec gemessen werden könnten. Es wurden nun verschiedene Materialien in mehreren Dicken auf ihre Eignung als Berstmembranen untersucht. Darunter waren gewöhnliches Glas, Porzellan und verschiedene Kunststoffe. Keine dieser Versuche, die sehr mühsam auszuführen waren, führten jedoch zum Erfolg, denn entweder war das Zerreißen der Membran zu langsam oder ungleichmäßig, oder die

Masse der zersplitterten Membran war zu groß. Danach wurden Metall-Membranen verwendet, die zuerst ausgeschlossen wurden, da sie bis zum Zeitpunkt des Berstens keine plane Grenze gegen den Niederdruckteil bilden können, mit Ausnahme von Guß-Metallen. Diese können jedoch wegen ihrer gröberen Struktur nicht ohne weiteres gegen ca. 1000 Atmosphären abgedichtet werden. Es wurde zunächst mit weichen Aluminium-Scheiben und Messingblech versucht, steile Stoßfronten zu erhalten. Schließlich zeigte es sich, daß 3 mm starke Aluminium-Bondur-Bleche (Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierungen) im Rahmen der Meßgenauigkeit die Bedingungen erfüllen, die zur Messung auch kürzerer Relaxationszeiten erforderlich sind. Der Berstdruck liegt bei 1040 Atmosphären. Die Reproduzierbarkeit der Berstdrucke betrug ungefähr $\pm$ 5 Atmosphären, sobald die Membran nicht nur einfach zwischen die entsprechenden Rohr-Flansche gepreßt wurde, sondern nachdem zusätzlich in einem Flansch auch noch eine genau eingearbeitete Führung angebracht worden war. Vorheriges Anreißen der Membran führte zu keinem positiven Ergebnis. Versuche mit dünneren und dickeren Blechen der gleichen Qualität wurden ebenfalls ausgeführt, ergaben aber ebensolche Resultate wie bei Verwendung von Glasmembranen.

In Abb. 4 ist ein Oszillogramm wiedergegeben, das den Druckverlauf direkt über der Endplatte (wie in Abb. 3) zeigt und den, der von einer seitlich im Rohr angebrachten Drucksonde aufgenommen wurde, die 525 mm von der Endplatte entfernt ist.

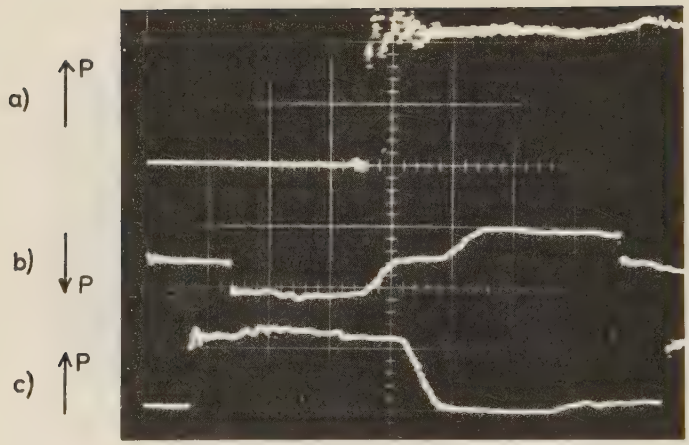

Abb. 4. Druck-Zeit-Diagramm; aufgenommen am Ende des Niederdruckteils (a) und (c) und 525 mm vom Ende entfernt (b). Zeitablenkung für: a) 100 µsec/Teilung, b) und c) 500 µsec/Teilung.

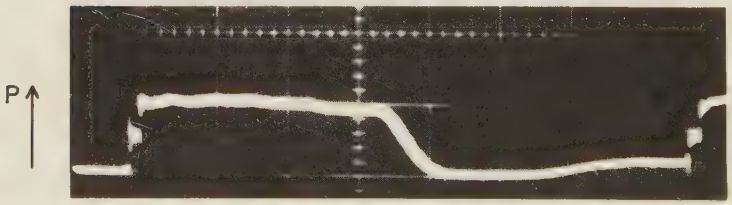

Abb. 5. Druck-Zeit-Diagramm; aufgenommen 59 mm vom Rohrende entfernt. Zeitablenkung 500 µsec/Teilung.

Die Signal-Schwankungen in Abb. 4a) zu Anfang nach dem Druck-Anstieg rühren wahrscheinlich von den Kompressionswellen in der Endplatte her. Die Druckschwankungen im Plateau waren im Rahmen der Meßgenauigkeit

kinetischer Daten nicht von Einfluß. Den Druckverlauf 59 mm vom Rohrende entfernt gibt Abb. 5 wieder.

5. OPTISCHE ANORDNUNG ZUR MESSUNG DER LICHT-ABSORPTION

Die durch den Druck-Sprung ausgelösten chemischen Relaxationsprozesse werden über die optische Absorption der interessierenden Komponente verfolgt. Die optische Anordnung ist in der Abb. 2 mitskizziert. Als Lichtquelle dient eine 200 Watt starke Quecksilber-Xenon-Hochdrucklampe (Hanovia). Sie wird mit einer Linse auf den Eintrittsspalt eines lichtstarken Gittermonochromators (Bausch und Lomb) und durch die optische Anordnung im Monochromator wieder auf dessen Austrittsspalt abgebildet. Der Austrittsspalt wird mithilfe zweier weiterer Linsen auf das der Lichtquelle abgewandte Fenster in der Meßzelle abgebildet. Durch eine weitere Linse, deren Brennpunkt im Bild des Monochromator-Austrittsspaltes auf der Fensterinnenseite liegt, wird das divergent aus der Zelle kommende Lichtbündel konvergent auf einen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (EMI 6257) gebracht. Diese Anordnung erwies sich als notwendig, da Schliereneffekte unbedingt möglichst klein gehalten werden mußten. Diese waren bei anderer optischer Anordnung sehr störend. Die Anstiegszeit des Photomultiplier mit anschließendem Kathodenfolger war so bemessen (< 1 µsec), daß die Anstiegszeit der Absorptionssignale gegeben ist durch die Breite des Lichtbündels und die Laufgeschwindigkeit der Stoßwelle. Bei einem Lichtbündel von 2 mm Breite und einer Stoßwellengeschwindigkeit von ungefähr 1,5 mm/µsec sollte das Anstiegszeiten von ~ 2 µsec ergeben, wie die

Experimente auch zeigen.

Die absolute Licht-Intensität vor jedem Experiment wurde mithilfe einer rotierenden Sektorscheibe geeicht. Die optische Anordnung ist auf einem 100 Kilogramm schweren Stahltisch montiert, der so gut gegen Erschütterungen geschützt ist, daß Störungen durch das Stoßwellen experiment (z. B. beim Bersten der Membran) nicht bemerkbar wurden.

Zwei Absorptions-Oszillogramme zeigen die nächsten beiden Abb. 6 und 7.

a) Absorption

b) Druck

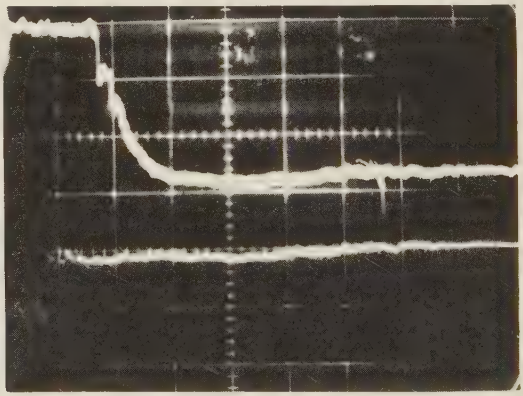

Abb. 6.

a) Relaxationsvorgang am System Tropäolin-O-NH_3-H_2O (s. u.)
Zeitablenkung 20 µsec/Teilung, λ = 4900 Å;

b) Druck-Verlauf 59 mm vom Rohrende entfernt
Zeitablenkung 200 µsec/Teilung.

In Abb. 7a ist der Relaxationsvorgang am System Tropäolin-O-Ammoniak-Wasser (s. u.) zu sehen. Die Absorption wurde hier bei der Wellenlänge λ = 4900 Å untersucht, bei der die deprotonierte Form des Indikators absorbiert. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Absorption zu, bis sich das neue Gleichgewicht eingestellt hat. Man sieht, daß die Zeitauflösung genauso gut ist, wie man aufgrund der Bündelbreite erwarten kann, nämlich ~ 2 µsec. Man kann sie erheblich verkürzen, wenn man schmalere Lichtbündel benutzt und die Lichtintensität entsprechend steigert. Die erste kurze Stufe entspricht der Licht-Absorption hinter der einfallenden Welle, die zweite der hinter der reflektierten Welle. Gleichzeitig mit dem Absorptionssignal wurde mit anderer Zeitablenkung der Druckverlauf aufgenommen. Man sieht den Druckanstieg hinter der einfallenden und hinter der reflektierten Welle und dann eine Zeit konstanten Druckes, die etwa 2 msec beträgt (s. Abb. 4 und 5). Die Drucksonde befand sich wieder 59 mm vom Rohrende entfernt in der Rohrwand.

In Abb. 7 ist der Relaxationsvorgang am System Tropäolin-O-Wasser zu sehen. Beide Oszillographenstrahlen geben hier den gleichen Vorgang jedoch bei verschiedener Zeitablenkung und verschiedener Empfindlichkeit wieder. Oben nimmt die Absorption nach unten und unten nimmt sie nach oben hin zu. Die Zeitablenkung oben beträgt 20 µsec/cm und unten 50 µsec/cm. In diesem Falle, bei einer Wellenlänge von λ = 4250 Å, absorbiert die protonierte Form des Indikators. Im Verlauf der Reaktion muß also die Absorption abnehmen, bis sich das neue Gleichgewicht eingestellt hat.

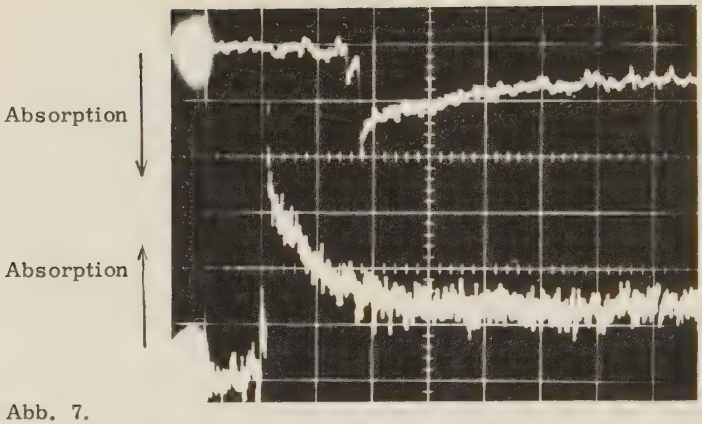

Abb. 7.
Relaxationsvorgang am System Tropäolin-O-H_2O (s. u.)
Zeitablenkung oben 20 µsec/Teilung, unten 50 µsec/Teilung.
λ = 4250 Å.

6. DIE MESSZELLE

Die Meßzelle zeigt Abb. 8. Sie ist für die optische Beobachtung mit 2 Saphirfenstern (F) ausgestattet, deren Montage in Abb. 9 im einzelnen wiedergegeben ist. Die Fenster sind 12 mm dick und haben in der Zelle eine effektive Öffnung von 8 mm Durchmesser. Sie werden nach dem sogenannten Prinzip von Bridgman abgedichtet.

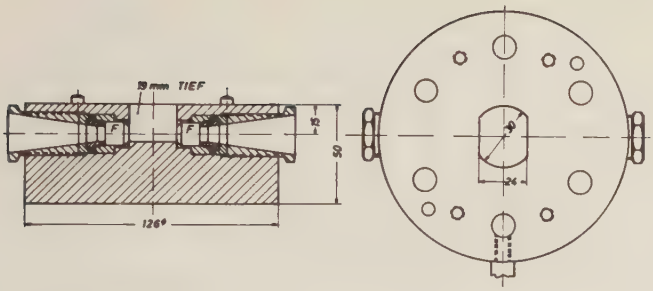

Abb. 8. Meßzelle aus Remanit.

In der Aufsicht auf die Zelle (rechter Bildteil) ist das Rohrprofil zu erkennen und die Verstiftung samt Bohrungen zur Befestigung am Stoßrohr. Die Zelle ist aus Edelstahl gefertigt (Werkstoff 1880 SST, Remanit). Zwischen Meßzelle und Stoßrohr befindet sich noch ein 15 mm starker Stahl-Ring mit sonst gleichen Maßen wie die Meßzelle, der es gestattet, die Trennmembranen (s. u.) zur Abgrenzung der Lösungen gegen die übrige Flüssigkeit getrennt vom Stoßrohr sauber und fest zu montieren. Als geeignetes Material für diese Membranen haben sich sehr dünner Naturkautschuk und Folien aus Teflon (Firma Huth) von 5/100 mm Stärke bewährt. Das Arbeiten mit Teflonfolien ist aber sehr viel sauberer und einfacher. Daß diese Membranen die Stoßwellen nicht merklich stören, wurde bereits oben erwähnt.

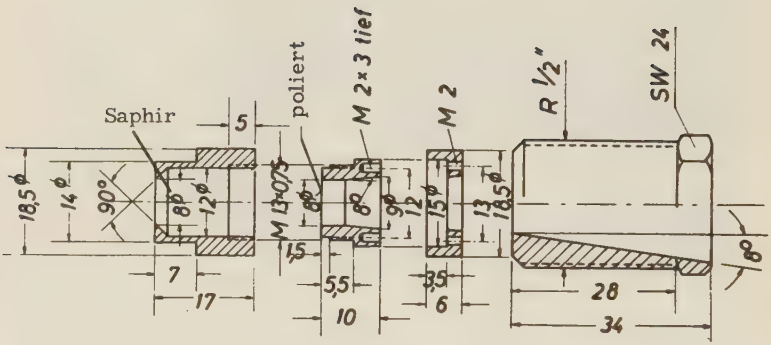

Abb. 9. Konstruktion der Fenster-Montage. Die Halterungs-Schrauben sind innen konisch ausgearbeitet, damit das Lichtbündel möglichst unabgeblendet durch die Fenster hindurchtreten kann.

7. AUSFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Zunächst wurde die Reaktionszelle sorgfältig gereinigt, mehrmals mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend getrocknet. Sie wurde dann mehrmals mit der Meßlösung gespült, gefüllt und schließlich mit der Teflon-Membran verschlossen, unter Vermeidung von Luftblasen im Reaktionsgefäß. Die Zelle wurde dann mit dem Rohr verschraubt. Nach Schließen des Auslaßventils am Niederdruckteil wurde dieser mit Wasser gefüllt. Diesem waren zur Vermeidung der Korrosion des Stahlrohres 2 Gramm/Liter Natriumkarbonat und 2 Gramm/Liter Natriumnitrit zuge-

setzt. Nach dem Einlegen der Berstmembran wurde der Niederdruckteil mit dem Hochdruckteil verschraubt und die Schellenhalterung am Hochdruckteil festgezogen. Sodann wurde bei geöffnetem Luft-Auslaßventil der Hochdruckteil völlig mit Wasser gefüllt. Nun wurde die Intensitätseichung mit dem rotierenden Sektorblatt vorgenommen. Je nach der gegebenen optischen Dichte konnte die Hochspannung am Multiplier zwischen 450 und 750 Volt eingestellt werden. Eine für die Messung günstige Wellenlänge wurde aus Spektren entnommen, die jeweils vor den Experimenten in einem Spektralphotometer (Beckman) aufgenommen wurden. Sodann wurde der Oszillograph so eingestellt, daß beide Strahlen gleichzeitig, aber nur einmal, beim Auslösen durch ein Signal einer vor der Meßzelle liegenden Drucksonde, über den Schirm laufen konnten.

Dann wurde das Luftauslaßventil geschlossen und die Flüssigkeit im Hochdruckteil solange mit der Hochdruck-Kolben-Pumpe komprimiert, bis die Membran zerriß. Der Druck konnte gleichzeitig über ein geeichtes Feinmeß-Manometer kontrolliert werden. Die Temperatur in der Zelle konnte nur gemessen werden, nicht aber variiert oder konstant gehalten werden. Für genauere kinetische Messungen ist dies allerdings notwendig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch darauf verzichtet.

8. BERECHNUNG VON STOSSWELLENDATEN

Die Zustandsdaten des Wassers hinter einfallender und reflektierter Stoßwelle wurden unter der Voraussetzung eindimensionaler Stoßausbreitung berechnet. Die Bestimmung der Stoßwellendaten erfolgte wie üblich aus

den Erhaltungssätzen für Masse, Impuls und Energie. Berechnungen und Messungen für den Zustand hinter der einfallenden Welle sind ausführlich bei Rice und Walsh[10,11] bis zu Drucken hinter der einfallenden Welle von 250 Kilobar angegeben. Entsprechend wurden in der vorliegenden Arbeit die Daten auch für die an einer Stahl-Platte reflektierten Welle bestimmt. Der Rechengang soll im folgenden kurz erläutert werden.

Die Massen-, Impuls- und Energieerhaltungssätze werden, bezogen auf ein mit der Stoßfront mitbewegtes Koordinatensystem, in der folgenden Form verwandt:

(I) $\rho_1 u_1 = \rho_2 (u_1 - w_2)$ Massenerhaltung

(II) $\rho_1 u_1^2 + P_1 = \rho_2 (u_1 - w_2)^2 + P_2$ Impulserhaltung

(III) $\frac{1}{2} u_1^2 + H_1 = \frac{1}{2} (u_1 - w_2)^2 + H_2$ Energieerhaltung

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf den Ausgangszustand bzw. den Zustand hinter der einfallenden Welle. w_1 = Geschwindigkeit der Stoßwelle im Laborsystem, w_2 = die Strömungsgeschwindigkeit der Teilchen hinter der einfallenden Stoßwelle, ρ = Dichte, P = Druck, H = Enthalpie pro Masseneinheit. Zusätzlich hat man die Zustandsgleichung

$$\text{(IV)} \qquad \rho_2 = \rho_1 \left(\frac{P_2 + B}{P_1 + B} \right)^{1/n}$$

Dabei ist B = 2900 Atmosphären für Wasser und n = 7,25[18]. Beide Konstanten sind nahezu temperaturunabhängig. Die Zustandsgleichung mit konstanten Werten für B und n ist anwendbar für Drucke bis zu einigen tausend Atmosphären.

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Enthalpie kann für die kleinen hier erreichten Druck- und Temperatursprünge mit vollkommen ausreichender Genauigkeit durch

$$\text{(V)} \qquad H_2 - H_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T (P_2 - P_1) + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P (T_2 - T_1)$$

mit konstanten Werten für $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \sim 1,9 \cdot 10^{-2}$ cal/g Atm und $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_P \sim 1$ cal/g grad, beschrieben werden[10,11].

Ist der Ausgangszustand festgelegt, so läßt sich damit der Zustand hinter der einfallenden Welle bestimmen, sobald man einen der die Stoßwellendaten der einfallenden Welle bestimmenden Parameter mißt. Bei Treibdrucken bis zu einigen tausend Atmosphären, wo u_1 sich nur wenig von der Schallgeschwindigkeit bei Ausgangsbedingungen unterscheidet, eignet sich die Messung der Stoßwellengeschwindigkeit nicht besonders gut zur Festlegung der Stoßwellendaten, da sich die dazu nötige Meßgenauigkeit vergleichsweise nur

schwierig erreichen läßt. Das ist anders als bei Stoßwellen in Gasen, wo man den Zustand 2 aus u_1 berechnet[13]. Im vorliegenden Fall läßt sich der Druck erheblich leichter messen und zur Berechnung der übrigen Zustandsdaten verwenden. Ebenfalls anders als bei Gasen ist hier die Temperatur nur in Gleichung (V) enthalten, sodaß (V) zur Temperaturberechnung herangezogen werden kann. $\Delta H = H_2 - H_1$ folgt aus (III), die Dichte folgt aus (IV). Aus den übrigen Gleichungen erhält man für die Geschwindigkeit der Stoßfront im Laborsystem und für die Strömungsgeschwindigkeit hinter der einfallenden Welle

$$u_1^2 = (P_2 - P_1)\left[\varrho_1 \left\{1 - \left(\frac{P_1 + B}{P_2 + B}\right)^{1/n}\right\}\right]^{-1}$$

$$w_2 = \left[(P_2 - P_1)\left\{1 - \left(\frac{P_1 + B}{P_2 + B}\right)^{1/n}\right\}\varrho_1^{-1}\right]^{1/2}$$

Eine Zusammenstellung der aus diesen Gleichungen folgenden Stoßwellendaten ist in[10,11] gegeben. Zahlenmäßig (siehe Tabelle 2) ergibt sich für einen gemessenen Druck von $P_2 = 500$ Atmosphären hinter der einfallenden Stoßwelle eine Dichte von $\varrho_2 \sim \varrho_1 \cdot \left(1 + \frac{P_2}{nB}\right) = 1{,}024 \cdot \varrho_1$. Für $T_2 - T_1$ erhält man: $T_2 - T_1 \quad 1{,}6^{\circ}$ [10,11].

Tabelle 2. Stoßwellendaten für Wasser [10, 11)]

P_2 [Atm]	1	500	1000	5000	10000
T_2 [°C]	20	21.6	23.2	36	54
$\rho_2 \left[\frac{g}{cm^3}\right]$	0.978	0.991	1.003	1.140	1.219
$U_1 \left[\frac{m}{sec}\right]$	1483	1535	1588	2008	2352
$C_2 \left[\frac{m}{sec}\right]$	1483	1570	1656	2350	2800
$W_2 \left[\frac{m}{sec}\right]$	0	25.2	50.0	250	426

Für den Zustand hinter der reflektierten Welle lassen sich die Erhaltungsgleichungen (I bis III) wieder für ein mit der Stoßfront mitbewegtes Koordinatensystem leicht hinschreiben. Zu beachten ist die Randbedingung: Die Strömungsgeschwindigkeit hinter der reflektierten Welle ist Null, $w_5 = 0$, im Gegensatz zur einfallenden Stoßwelle.

Dabei wollen wir zunächst schallharten Abschluß voraussetzen, d.h. keine Energieverluste durch angeworfene Stoßwellen in der Endplatte des Stoßrohres. Diese Voraussetzung ist bei Stoßwellen in Flüssigkeiten nicht so gut erfüllt, wie bei Stoßwellen in Gasen. Die Energieverluste sind jedoch vernachlässigbar, wie sich aus dem experimentellen Ergebnis $P_5 = 2P_2$ folgern läßt.

Aus den Erhaltungssätzen ergibt sich

$$\frac{P_5 - P_2}{P_2 - P_1} = \left(\frac{P_2 + B}{P_1 + B}\right)^{1/n} \left\{1 - \left(\frac{P_1 + B}{P_2 + B}\right)^{1/n}\right\} \left\{1 - \left(\frac{P_2 + B}{P_5 + B}\right)^{1/n}\right\}^{-1}$$

Mit vorgegebenem P_2 ist damit P_5 festgelegt. Die Qualität der Stoßwellen läßt sich daher prüfen, wenn man P_5 und P_2 mißt und mit den theoretisch zu erwartenden Werten vergleicht. Zahlenmäßig ergibt sich, daß bei $P_2 = 500$ Atmosphären $P_5 \sim 999$ Atmosphären sein sollte. Innerhalb der Meßgenauigkeit der Drucke war $P_5 = 2P_2$ stets erfüllt. Bei $P_5 = 1000$ Atmosphären ist $\rho_5 \sim 1,048 \cdot \rho_1$.

Der Temperaturanstieg hinter der reflektierten Welle ergibt (wieder für $P_5 = 1000$ Atmosphären): $T_5 - T_1 = 5,5^{\circ}$. Der höhere Temperaturanstieg hinter der reflektierten Welle ist durch den Wegfall der kinetischen Energie der Strömung hinter der reflektierten Welle zu erklären. Der Temperaturanstieg läßt sich berechnen indem man $H_5 - H_2$ aus der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\Delta H = H_5 - H_2 = (H_2 - H_1) \cdot$$

$$\cdot \left[\left\{\left(\frac{P_5 + B}{P_2 + B}\right)^{1/n} - 1\right\}^{-1} + \frac{1}{2}\right] \left[\left\{1 - \left(\frac{P_1 + B}{P_2 + B}\right)^{1/n}\right\}^{-1} - \frac{1}{2}\right]^{-1}$$

Dieses ΔH wird wieder entsprechend Gleichung (V) gemäß dem Druckanstieg und Temperaturanstieg aufgespalten.

Aus den gegebenen Gleichungen lassen sich die neben den gemessenen Drucken hier besonders interessierenden Temperatursprünge berechnen. Es bleibt zu fragen, wie weit diese Rechnungen durch Abweichungen von der einfachen Theorie korrigiert werden müssen. Zunächst sollen Abweichungen von der eindimensionalen Theorie aufgrund von Grenzschichteffekten diskutiert werden. Aus der Reynoldszahl der Strömung hinter der einfallenden Welle $Re = \frac{w_2\, d}{\nu}$ (w_2 = Strömungsgeschwindigkeit = 25 m/sec, d = Rohrdurchmesser = 80 mm, ν = kinematische Zähigkeit = $(\eta/\varrho) \sim 10^{-6} m^2/sec$) von $\sim 750\,000$ ergibt sich sofort, daß die St römung hinter der Stoßwelle turbulent sein wird. Da hier jedoch nur relativ kurze Strecken hinter der einfallenden Stoßwelle interessieren, in denen man es noch mit der Einlaufströmung zu tun hat, muß das Anwachsen der Grenzschicht verf olgt werden. Für turbulente Strömungen beträgt die Einlaufstrecke mindestens ca. 30 Rohrdurchmesser, d.h. im vorliegenden Fall mindestens 90 cm. Die Grenzschichtdicke wächst für die turbulente Grenzschicht annähernd nach dem Gesetz:

$$\delta_t \sim 0{,}4 \cdot x \cdot \left(\frac{w_2\, x}{\nu}\right)^{-1/5}$$

im Gegensatz zur laminaren Grenzschicht:

$$\delta_l \sim 2 \cdot \left(\frac{\nu\, x}{w_2}\right)^{1/2}$$

Die Laufstrecke der Strömung hinter der einfallenden Stoßwelle bis zu dem Zeitpunkt, wo sie vor dem Beobachtungsfenster von der reflektierten Welle getroffen und wieder zur Ruhe gebracht wird, beträgt 6 mm. Daher hat sich bis zu diesem Zeitpunkt eine turbulente Grenzschicht mit der Dicke von

0,2 mm ausgebildet. Die Dicke der laminaren Unterschicht, die sich aufgrund der effektiv viel kleineren Reynoldszahl an der Wand ausbildet, beträgt zu diesem Zeitpunkt $3 \cdot 10^{-2}$ mm. (Die kinematische Zähigkeit ν von Wasser bleibt bis zu Drucken von mehreren tausend Atmosphären praktisch konstant gleich $10^{-6} m^2/sec$ [20]). Die Abschätzung zeigt, daß merkbare Verfälschungen durch Grenzschichteffekte nicht zu erwarten sind und daß die eindimensionale Theorie für die Berechnung der Stoßwellendaten ausreichend ist. Es bleibt zu untersuchen, wieweit die Berechnung der Daten hinter der reflektierenden Welle durch Anfachen einer Stoßwelle in der reflektierten Endplatte des Rohres verfälscht wird. Diese Verluste sind jedoch, da sich Stahl und Wasser in dem maßgebenden Verhältnis ρc [21] (c = Schallgeschwindigkeit, ρ = Dichte) beträchtlich unterscheiden, vernachlässigbar; ρc (Wasser) $\sim 1,5 \cdot 10^5$ g/cm^{2}sec und ρc (Stahl) $\sim 5 \cdot 10^6$ g/cm^{2}sec. Die Fehler in den berechneten Temperatur- und Drucksprüngen liegen unter 10 Prozent, wie sich auch aus den Druckmessungen hinter der reflektierten und einfallenden Welle ergibt.

9. AUSWERTUNG DER RELAXATIONSMESSUNGEN

Mit der oben beschriebenen Apparatur wurden bimolekulare protolytische Indikator-Reaktionen untersucht. Dabei waren der Indikator (Tropäolin-O, [22] siehe Abb. 10) der Protonen-Donator, OH^--Ionen bzw. Ammoniak die Protonen-Akzeptoren, entsprechend den Umsetzungsgleichungen

a) $A^- + H_2O \underset{k_R}{\overset{k'_D}{\rightleftharpoons}} AH + OH^-$ und

b) $A^- + NH_4^+ \underset{k_R}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} AH + NH_3$

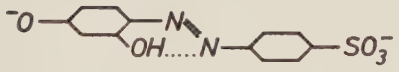

Abb. 10. Struktur des Tropäolin-O-Ions.

AH und A^- sind die protonierte bzw. deprotonierte Indikatorform, k'_D die Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation, k_R die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination. Bei diesen Reaktionen sind die mit (a) und (b) gekoppelten Reaktionen

c) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ und

d) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

unter Umständen zu berücksichtigen.

Auf die Theorie der chemischen Relaxation soll hier nicht näher eingegangen werden, vgl. hierzu z.B.[1, 23].

Im Falle kleiner Verschiebungen des chemischen Gleichgewichtes infolge der dem System aufgeprägten Störung ist die Relaxationszeit τ für die Reaktionen (a) und (b) durch folgende Gleichung definiert:

$$\delta c_i (t) = \delta c_i^o \cdot e^{-t/\tau} \quad .$$

Dabei ist $\delta c_i (t)$ die Abweichung der Konzentration der Komponente i zur Zeit t von der endgültigen Gleichgewichtskonzentration c_i^∞ . Die gemessenen Relaxationskurven sind innerhalb der Fehlergrenzen jeweils durch eine Exponentialfunktion charakterisiert. Die Messungen wurden in einem Absorptionsbereich ausgeführt, wo die Änderung der Lichtintensität den Konzentrationsänderungen proportional war.

Der Gang der Auswertung der Absorptions-Oszillogramme soll nun kurz beschrieben und an einem Beispiel ausführlicher behandelt werden.

a) Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Zunächst wurden die Extinktionskoeffizienten und damit die Gleichgewichtskonstanten bei 1 Atmosphäre Druck und 20° C mit einem Beckman-Spektralphotometer bestimmt. Mit den so gemessenen Extinktionskoeffizienten, der vor dem Experiment am Stoßrohr geeichten Lichtintensität und dem Relaxationsbild lassen sich alle Größen in den Zuständen 1, 2 und 5 und zur Zeit t = 0 (s. Abb. 11) berechnen.

Zur Zeit t = 0, direkt nach dem Eintreffen der reflektierten Welle, haben die Dichte um 4,5 Prozent und die Temperatur um etwa 5 Grad zugenommen. Die Reaktionen nach den Gleichungen (a) und (b) haben aber noch nicht eingesetzt, wenn man die Reaktion während der kurzen Zeit vernachlässigt, in der sich das System im Zustand 2 befindet (s. o.). Schnell verglichen mit der zu beobachtenden Reaktion kann sich nur noch der pH-Wert gemäß den Umsetzungs-Gleichungen (c) und (d) ändern. Das kann aber erst im Laufe der weiteren Reaktion von Bedeutung sein. Da die Absorptionssignale (s. Abb. 6 und 7) hinter einfallender und reflektierter Welle größere Sprünge zeigen, als man sie durch die Dichteänderung allein erwarten würde, muß man folgern, daß die Extinktionskoeffizienten vom Druck und der Temperatur abhängen[24], oder von einem der beiden Parameter. Da man die Dichteänderung kennt, können die neuen Extinktionskoeffizienten für den Zustant 5 berechnet werden. Damit lassen sich die Konzentrationen c_i^{∞}, die Gleichgewichtskonzentrationen im Endzustand und die Gleichgewichtskonstanten für den Endzustand ausrechnen. Diese benötigt man, wenn die Geschwindigkeitskonstanten einzeln angegeben werden sollen.

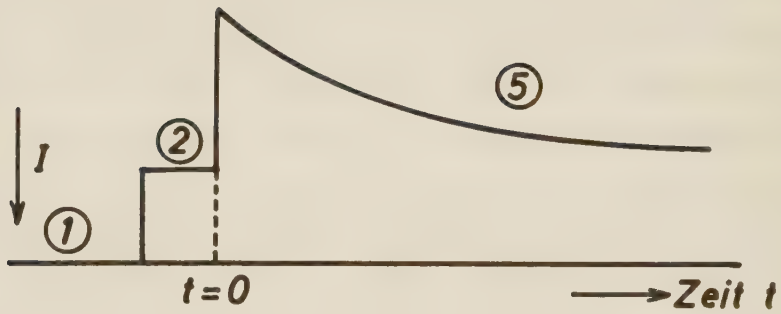

Abb. 11. Absorptions-Oszillogramm, schematisch.
Die Indizes 1, 2 und 5 bezeichnen den Zustand vor und hinter der einfallenden und hinter der reflektierten Welle.

Denn es gilt

(d) $$\frac{1}{\tau} = k'_D \ (c_A + c_{H_2O}) + k_R(c_{AH} + c_{OH^-})$$

(für die Reaktionsgleichung (a)) und

(e) $$K'_b = \frac{k'_D}{k_R} = \frac{c_{AH} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-} \cdot c_{H_2O}} \ .$$

Da $c_{A^-} \ll c_{H_2O}$ schreibt man Gleichung (d)

(d') $$\frac{1}{\tau} = k_D + k_R (c_{AH} + c_{OH^-})$$ und

(e') $$K_b = \frac{k_D}{k_R} = \frac{c_{AH} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} = \frac{k'_D \cdot c_{H_2O}}{k_R}$$

K_b ist die Basen-Gleichgewichtskonstante. Sie ist mit der konjugaten Säure-Dissoziationskonstante und mit dem Ionenprodukt des Wassers folgendermaßen verknüpft:

(f) $$K_b = \frac{K_W}{K_A} \quad .$$

Daraus folgt:

$$\frac{1}{\tau} = k_R (K_b + c_{AH} + c_{OH^-}) \quad , \text{ mit}$$

$$k_D = k_R \cdot K_b \quad .$$

Die Gleichgewichtskonstanten beziehen wir hierbei auf das Konzentrations- (nicht Aktivitäts-) Produkt. Sie gelten dann nur für die verwendete Ionenstärke μ = 0,1 m KNO_3.

b) Auswertung eines Oszillogrammes (Abb. 7, S. 26)

Die Abb. 7 (S. 26) gibt den Relaxationsvorgang am System Tropäolin-O-Wasser

(s. Abb. 10) gemäß der Reaktionsgleichung (a) wieder. Der Rechengang sei im einzelnen wiedergegeben. Er vermittelt einen Eindruck von der Größenordnung der dabei auftretenden Effekte.

Der spektralphotometrisch gefundene Extinktions-Koeffizient für die protonierte Indikatorform ist:

$\varepsilon_{AH} \cdot x = 3,0 \cdot 10^4$ l Mol^{-1} für 1 Atm. Druck und 20° C,

x = optische Weglänge = 2,4 cm. Aus der bekannten Gesamtkonzentration des Indikators $c_o = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l und dem gemessenen pH-Wert (pH = 12,2) ergeben sich für die Werte der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_a = 9,7\ 10^{-13} \text{Mol/l}$$

$$pK_a = 12,0 \text{ (für 1 Atmosphäre und } 20^\circ \text{ C).}$$

Mit dem Ionenprodukt des Wassers bei 20° C und 1 Atmosphäre erhält man

$(pK_W \Big|_{\text{1 Atmosphäre, } 20^\circ \text{ C}} = 13,92$, wobei für das

Lösungsgemisch als mittlerer Aktivitätskoeffizient $f_m = 0,75$ angenommen wurde):

$$K_b = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{Mol/l}$$

$$pK_b = 1,9$$

Die Konzentration des Indikators (protonierte Form) war dabei

$$c_{AH} = \frac{c_o}{1 + K_a/c_{H^+}} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l.}$$

Mit diesen Werten und der gemessenen Lichtintensität I_A im Ausgangszustand (in diesem Falle war $I_A \hat{=}$ 4 Volt) wird der Extinktionskoeffizient für den Zustand 5 berechnet:

$$\varepsilon_{AH} \cdot x \Big|_{1000\ \text{Atm.},\ 25\ ^\circ\text{C}}^{t=0} = 4{,}8 \cdot 10^4\ \text{l/Mol}$$

$$x = 2{,}4\ \text{cm},\ \lambda = 4250\ \text{Å},\ c_{AH}^{t=0} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}\ \text{Mol/l};$$

hierbei ist für $c_{AH}^{t=0}$ die Kompression um 4,5 Prozent berücksichtigt.

Das Ionenprodukt von Wasser bei t = 0 beträgt

$$pK_W \Big|_{1000\ \text{Atmosphären},\ 25^\circ\ \text{C}} = 13{,}37\ ^{26,27)}.$$

Die neue Wasserstoff-Ionen-Konzentration kann damit ebenfalls angegeben werden, wobei wieder die durch die Kompression vergrößerte OH^--Ionen-Konzentration

$$c_{OH^-} \Big|_{t=0} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}\ \text{Mol/l}$$

mit in Rechnung gestellt ist. Es gilt

$$f_m^2\, c_{H^+}^{(t=0)} \cdot c_{OH^-}\,(t=0) = K_W(t=0) \Big|_{1000\ \text{Atm.},\ 25^\circ\ \text{C}};$$

das ergibt für den neuen Wert hinter der Stoßwelle pH = 11,4. Im folgenden spielt dies jedoch für die behandelte Reaktion keine Rolle, da aus der Be-

dingung bei der Dissoziation von Wasser

$\Delta c_{H^+} = \Delta c_{OH^-}$ folgt, daß c_{OH^-} = const., unter der Voraussetzung, daß $c_{OH^-} \gg c_{H^+}$ (bei pH = 12) ist. Aus dem Absorptionsoszillogramm entnimmt man jetzt

$$\frac{c_{AH}}{c_{AH}^{(t=0)}} = 0,72 \qquad \text{oder damit}$$

$c_{AH}^{\infty} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Das heißt, daß die AH-Konzentration nach der Reaktion um 30 Prozent abgenommen hat. Mit ihr berechnet man die für die beschriebene Reaktion interessierende Gleichgewichtskonstante

$$K_b = \frac{c_{AH} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l bzw.}$$

$pK_b = 2,2$; entsprechend ist $pK_A = 11,2$.

Für die Relaxationszeit wurden 33 Mikrosekunden gefunden. Damit und mit den Beziehungen

$$k_D = k_R \cdot K_b \qquad \text{und}$$

$$\frac{1}{\tau} = k_R(K_b + c_{AH} + c_{OH^-})$$

erhält man für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ($c_{AH} \ll c_{OH^-}$)

$k_D = 1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ und

$k_R = 1{,}4 \cdot 10^6 \text{ lMol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Diese Werte stimmen befriedigend mit den bereits bekannten Werten[22] überein. Die Meßgenauigkeit ist beeinträchtigt durch den Fehler in der Temperatur. Der gesamte Fehler dürfte sich auf $\pm$15 % belaufen.

Bei den Untersuchungen der Reaktion

(b) $A^- + NH_4^+ \underset{k_R}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} AH + NH_3$ (s.S. 37)

wurden sehr viel kürzere Relaxationszeiten ($\tau \sim 5$ µsec, s.a. Abb. 6, S. 23) gemessen. Die Ammoniak-Konzentration war 10^{-1}molar, der pH-Wert lag bei 12. Das heißt, daß $NH_3 \gg NH_4^+$ war, da die Gleichgewichtskonstante den Wert hat:

$$pK_a\,(NH_3)\Big|_{1000 \text{ Atm.}, 25\,^\circ C} = 8{,}8.$$

Mit der oben bereits gefundenen Gleichgewichts-Konstanten des Indikators

$$pK_a\,(\text{Tropäolin-O})\Big|_{1000 \text{ Atm.}, 25\,^\circ C} = 11{,}2 \quad \text{und}$$

dem Ionenprodukt des Wassers

$$pK_W\Big|_{1000 \text{ Atm.}, 25\,^\circ C} = 13{,}37$$

lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_D und k_R für die Reaktion (b) wieder berech-

nen, nach den Gleichungen (die Ausgangskonzentration an Indikator war die gleiche wie oben, $c_o = 5 \cdot 10^{-5}$ molar):

$$\frac{1}{\tau} = k_D \, (c_{A^-} + c_{NH_4^+}) + k_R \, (c_{AH} + c_{NH_3}) \qquad \text{und}$$

$$K' = \frac{K_a(NH_3)}{K_a(Trop)} = \frac{k_D}{k_R} = 2{,}5 \cdot 10^2 \Big|_{1000 \text{ Atm.}, \, 25^\circ \text{ C}} \quad , \text{ also}$$

$$pK' = \log K_a(NH_3) - \log K_a(Trop) = -2{,}4.$$

Damit erhält man die Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_D = 3 \cdot 10^8 \text{ 1 Mol}^{-1}\text{sec}^{-1} \qquad \text{und}$$

$$k_R = 1{,}2 \cdot 10^6 \text{ 1 Mol}^{-1}\text{sec}^{-1}.$$

Tabelle 3 gibt einen Überblick der für die Reaktionen (a) und (b) interessierenden Größen, s. Abb. 12.

Tabelle 3. Meßergebnisse

Protonen-Donator	Protonen-Akzeptor	pK_a	pK_a	k_D	k_R
-	NH_3	8,8	-2,4	$3 \cdot 10^8$ $1\,M^{-1}s^{-1}$	$1{,}2 \cdot 10^6$ $1M^{-1}s^{-1}$
Tropäolin	-	11,2	0	-	-
-	OH^-	15,1	+3,9	10^4 s^{-1}	$1{,}4 \cdot 10^6$ $1M^{-1}s^{-1}$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_R für die Rekombination von der Größenordnung 10^6 $1Mol^{-1}sec^{-1}$ sind um Größenordnungen kleiner als diffusionsbestimmte Geschwindigkeitskonstanten (Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} $1\ Mol^{-1}\ sec^{-1}$), wie sie für protolytische Reaktionen im allgemeinen gefunden werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß das bei der Reaktion beteiligte Proton im Tropäolin in einer intramolekularen Wasserstoff-Brücke gebunden ist. Bei steigender Differenz der pK-Werte, Δ pK = $pK_{Akzeptor}$ — $pK_{Donator}$, wird daher für die Protonenübertragung der diffusionsbestimmte Grenzwert nicht erreicht, s. Abb. 12. Das ist verständlich, da für die Reaktion

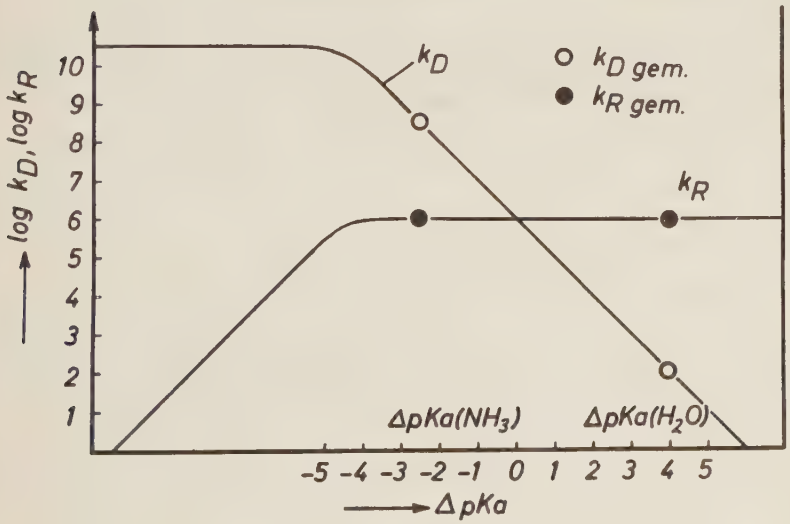

Abb. 12. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit vom pK-Wert.

mit dem Protonen-Akzeptor die innere Wasserstoff-Brücke im Indikator erst aufbrechen muß[22, 23]. Dieser Prozess ist in der Geschwindigkeit unabhängig vom pK-Wert des Protonen-Akzeptors. Man kann daher verstehen, daß trotz der unterschiedlichen Δ pK-Werte für Ammoniak bzw. Wasser (s. Tabelle 3), die Geschwindigkeitskonstanten für die Übertragung des Protons vom protonierten Indikator auf NH_3 bzw. OH^- als Akzeptoren etwa denselben Wert ergeben. Dagegen erwartet man mit abnehmendem Δ pK eine starke Zunahme von k_D, da die Differenz $\log k_R - \log k_D = \Delta pK$ ergeben muß.

Es sei zum Schluß noch erwähnt, daß mit der beschriebenen Stoßrohr-Methode auch längere Relaxationszeiten beobachtet werden können. Dies wurde am Beispiel der Komplex-Bildung von Murexid mit Co^{2+}-Ionen[28] nachgeprüft. Dabei wurden Relaxationszeiten bis zu 500 Mikrosekunden gemessen.

Literatur

1) M. Eigen und L. De Maeyer in A. Weißberger, Techniques of Organic Chemistry, 2nd. Ed. Vol. VIIIb, S. 895 ff, (Interscience Publ. N. Y. (1963))

2) G. Ilgenfritz, Dissertation (Göttingen 1966)

3) H. Strehlow und M. Becker, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 63, 457 (1963)

4) S. Ljungren und O. Lamm, Acta. Chem. Scand., 12, 1834 (1958)

5) G. Czerlinski und M. Eigen, Z. Elektrochem. 63, 652 (1959)

6) G. Ertl und H. Gerischer, Z. Elektrochem. 65, 629 (1961)

7) H. Strehlow und S. Kalarickal, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 139 (1966)

8) M. Eigen und L. De Mæyer, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 819 (1963)

9) K. W. Michel, H. A. Olschewski, H. Richtering, H. Gg. Wagner Z. Phys. Chem., N. F. 39, 9 (1964); 44, 160 (1965)

10) J. M. Walsh and M. H. Rice, J. Chem. Phys. Vol. 26, No. 4, S. 815-823 (1957)

11) M. H. Rice and J. M. Walsh, J. Chem. Phys. Vol. 26, No. 4, S. 824-830 (1957)

12) R. H. Cole, Under Water Explosions, Dover Publications, Inc. New York (1965)

13) E. F. Greene and J. P. Toennies, Chemische Reaktionen in Stoßwellen, Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1959); rev. engl. Übersetzung (London 1964)

14) J. N. Bradley, Shock Waves in Chemistry and Physics, J. Wiley (New York 1962)

15) W. Eisenmenger, Acustica Vol. 14, Nr. 4, S. 187-204 (1964)

16) F. A. Flook and D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 23, 816 (1955)

17) M. I. Worotnikow, W. K. Kebrinskij und R. I. Solojuschin, Scientific and Technological Problems of Combustion and Explosions, Nr. 1, S. 5-14 (Nowosibirsk 1965)

18) I. I. Glass und L. E. Heuckroth, Phys. of Fluids, Vol. 6, No. 4 (S. 543 - 547 (1963))

19) H. Schlichting, "Grenzschicht-Theorie" (G. Braun-Verlag Karlsruhe, 1954)

20) S. D. Hamann, "Physico-Chemical Effects of Pressure", Butterworths Scientific Publ. (London 1957)

21) R. Courant und K. O. Friedrichs, "Supersonic Flow and Shock Waves" Interscience Publ. Inc. (New York 1948)

22) M. Eigen und W. Kruse, Z. f. Naturf. Bd. 186, Heft 1, S. 857-865 (1963)

23) M. Eigen, Angew. Chem. 75. Jhrg. Nr. 12, S. 489-508 (1963)

24) P. W. Bridgman, "The Physics of High Pressure" Bell and Sons Ltd. (London 1952)

25) H. Ulich - W. Jost, "Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie" St einkopff-Verlag (1966)

26) M. G. Gonikberg, "Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures" 2nd Ed., Monson (Jerusalem 1963)

27) B. B. Owen and S. R. Brinkley, Chem. Rev. Vol. 29, 461 (1941)

28) G. Geier, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. Bd. 69, Heft 7, S. 617-625 (1965)

Lebenslauf

Am 18.12.1938 wurde ich, Alexander Jost, als Sohn des Universitäts-Professors Wilhelm Jost und seiner Ehefrau Antoinette Jost geb. Kobler, in Leipzig geboren.

Die Volksschule besuchte ich in Marburg an der Lahn, die Höhere Schule in Marburg, Darmstadt und Göttingen, wo ich am Max-Planck-Gymnasium 1958 das Reife-Zeugnis erhielt.

Im Sommer-Semester 1958 begann ich das Studium der Physik an der Universität Göttingen, wo ich im Februar 1961 die Diplom-Vorprüfung in Physik ablegte. Anschließend fertigte ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor H. Gg. Wagner eine Diplomarbeit über Detonationen in wasserfreiem Hydrazin an. Im Dezember 1963 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung in Physik an der Universität Göttingen. Von Januar 1964 bis Juni 1966 habe ich an meiner Dissertation "Stoßwellen in Flüssigkeiten zur Untersuchung von Lösungsreaktionen" unter der Leitung von Herrn Professor Dr. M. Eigen gearbeitet.